

P11

SPUTTERING TARGET, ELECTRODE FILM, AND ELECTRONIC PARTS

Publication number: JP2000345327 (A)

Publication date: 2000-12-12

Inventor(s): WATANABE TAKASHI; WATANABE KOICHI; ISHIGAMI TAKASHI; YAMANOBE TAKASHI; KIKUCHI MAKOTO; FUJIMOTO YUJI; FUJIOKA NAOMI

Applicant(s): TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- **international:** C23C14/34; H01L21/285; C23C14/34; H01L21/02; (IPC1-7): C23C14/34; H01L21/285

- **European:**

Application number: JP19990155439 19990602

Priority number(s): JP19990155439 19990602

Abstract of JP 2000345327 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a uniformity of a film thickness distribution and film quality of an Ru film or an Ru alloy film and an adhering force to a base material, at a sputtering target made from Ru or a Ru alloy used for formation of an electrode of a thin-film capacitor mounted on a DRAM or a FRAM. **SOLUTION:** The sputtering target is made from Ru or an Ru alloy, and the content ratio of a crystal orientation on a face (002) in an integrated intensity value measured on the surface of the target with an X-ray diffraction analysis is set to be 0.05 or larger. Further, a ratio $I(002)/35$ / $I(101)/100$ in the integrated intensity value measured on the surface of the target with the X-ray diffraction analysis is set to be 3.0 or larger, and the dispersion of the ratio $I(002)/35$ / $I(101)/100$ at each part of the target is set to be within ± 30%.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-345327
(P2000-345327A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl.
C 23 C 14/34
H 01 L 21/285

識別記号

F I
C 23 C 14/34
H 01 L 21/285

テ-マード (参考)
A 4K029
S 4M104

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-155439

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(22)出願日 平成11年6月2日 (1999.6.2)

(72)発明者 渡辺 高志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 渡邊 光一

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スパッタリングターゲット、電極膜、および電子部品

(57)【要約】

【課題】 DRAMやFRAMに搭載される薄膜キャパシタの電極形成などに用いられるRuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットにおいて、Ru膜やRu合金膜の膜厚分布や膜質の均一性を高めると共に、下地に対する付着力を向上させる。

【解決手段】 RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における(002)面の結晶方位含有比を0.05以上とする。さらに、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における[1(002)/35]/[1(101)/100]の比を3.0以上とし、かつターゲットの各部位における[1(002)/35]/[1(101)/100]の比のばらつきを±30%以内とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における(002)面の結晶方位含有比が0.05以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項2】 請求項1記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比が3.0以上であり、かつターゲットの各部位における前記{I(002)/35}/{I(101)/100}の比のばらつきが±3.0%以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項3】 RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比が3.0以上であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項4】 請求項3記載のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲットの各部位における前記{I(002)/35}/{I(101)/100}の比のばらつきが±3.0%以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットにおいて、結晶組織が再結晶組織であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲット全体としての平均結晶粒径が100μm以下であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項7】 請求項6記載のスパッタリングターゲットにおいて、ターゲットの各部位における平均結晶粒径は、前記ターゲット全体の平均結晶粒径に対してそのばらつきが±2.5%以内であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットにおいて、

前記Ru合金は、Ti、Zr、Ta、Pt、Ir、Ni、Cr、Mo、WおよびNbから選ばれる少なくとも1種の元素を0.01~2.0重量%の範囲で含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれか1項記載のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ成膜してなるRu膜またはRu合金膜を有することを特徴とする電極膜。

【請求項10】 請求項9記載の電極膜を具备することを特徴とする電子部品。

【請求項11】 下部電極と前記下部電極上に配置され

た誘電体膜と、前記誘電体膜上に配置された上部電極とを具備する薄膜キャバシタにおいて、

前記下部電極および上部電極の少なくとも一方は、請求項9記載の電極膜からなることを特徴とする薄膜キャバシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体メモリなどに用いられる薄膜キャバシタの電極形成に好適なスパッタリングターゲット、およびそれを用いた電極膜と電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報処理装置の高速化、大容量化に伴い、大容量のDRAMや不揮発性の強誘電体メモリ(Flash RAM)が用いられるようになってきている。これらDRAMやFlash RAMには薄膜キャバシタが搭載されており、さらなる大容量化、小型化のために高誘電性材料や強誘電性材料の研究、またこれら高誘電性材料や強誘電性材料に適した電極の開発などが進められている。

【0003】例えば、高誘電性材料もしくは強誘電性材料としては、SrTiO₃やBa_{1-x} Sr_x TiO₃などのペロブスカイト型酸化物が用いられている。

【0004】このようなペロブスカイト型酸化物からなる誘電体膜を有する薄膜キャバシタにおいては、高純度RuやRu合金、あるいはこれらの酸化物を電極として使用することが記載されている。このようなRu系電極膜の形成には主としてスパッタ法が利用されており、例えばAr+O₂の混合ガスを用いた反応性スパッタによりRu系の電極膜を形成することが行われている。このようなスパッタ法を適用したRu系電極膜の形成には、高純度RuターゲットやRu合金ターゲットが用いられる。

【0005】ところで、近年、半導体ウエハのサイズは8インチから12インチへと大型化されつつあり、また例えばDRAMに関しては64Mから256M、さらには1Gと大容量化が進められている。半導体素子の容量はさらに増大する一方で、素子面積は減少させることができることから、電極や配線の微細化などが積極的に進められている。このような電極膜に用いられるスパッタ膜には、膜質や膜厚分布が均一で、かつ下地に対して付着力に優れるなどの特性が要求される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のRuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットでは、ウエハ面内の膜厚分布やシート抵抗などが均一になりやすく、安定した特性を有する電極膜を得ることが難しいという問題がある。特に、Ar+O₂の混合ガス雰囲気を用いた反応性スパッタを適用した場合に、膜厚分布やシート抵抗のばらつきが問題となっている。

【0007】RuやRu合金などからなる電極膜の膜質

や膜厚分布のばらつきについては、ターゲットの表面および内部の結晶方位がスパッタ放射角度に影響を及ぼしていることが考えられる。そこで、従来のRu基のスパッタリングターゲットでは、結晶組織の微細化やある程度の結晶面の制御などにより膜質や膜厚分布を均一化することが試みられているが、十分な結果を得るまでには至っていない。

【0008】さらに、従来のスパッタリングターゲットを用いたRu系電極膜は、下地に対する付着力が不十分であり、例えはペロブスカイト型酸化物からなる誘電体膜を用いたDRAMやFRAMなどの信頼性を低下させる原因となっている。また、従来のスパッタリングターゲットを用いた場合には、スパッタ時にパーティクルが発生しやすく、回路の断線や短絡の原因となっている。

【0009】ここで、上述したAr+O₂の混合ガスをスパッタガスとして用いる理由は、下地としてのSi酸化膜やSi窒化膜などに対するRu系電極膜の付着力を向上させることにあるが、従来のスパッタリングターゲットでは付着力の十分な向上が実現されておらず、Ru系電極膜の膜剥がれなどを招いている。

【0010】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、RuやRu合金あるいはこれらの酸化物を用いて、例えは誘電体膜としてペロブスカイト型酸化物を有する薄膜キャバシタの電極などをスパッタ法で形成する際に、電極膜の膜厚分布や膜質の均一性を高めるとともに、下地に対する付着力を向上させたスパッタリングターゲット、さらにはパーティクルの発生を低減させることを可能にしたスパッタリングターゲットを提供することを目的としており、またそのようなスパッタリングターゲットを用いることによって、特性や付着力などを向上させた電極膜およびそれを用いた電子部品を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、スパッタリングを用いて形成されるRu系電極膜の膜厚分布や膜質の均一性、および下地に対する付着力を改善するために、RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットの結晶方位やその配向性などについて検討を行った。

【0012】ここで、通常のRu系電極膜のX線回折法による主ピークは(110)面であることが知られているが、上述した目的に対してはRuの(002)面と(101)面が重要であり、これらの結晶面の配向性を制御することによって、熱的に安定なターゲット結晶組織が得られることを見出した。

【0013】本発明はこのような知見に基づいてなされたものであって、本発明のスパッタリングターゲットは、請求項1に記載したように、RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における(002)面の結晶方位含有比が0.05以上であることを特徴としている。

【0014】このように、ターゲット表面の(002)面の結晶方位含有比を0.05以上とすることによって、Ru系電極膜の下地に対する付着力を向上させることができ、また膜厚分布や膜質の均一性も高めることができる。さらに、パーティクルの発生も抑制することができる。

【0015】本発明のスパッタリングターゲットは、さらに請求項3に記載したように、RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットであって、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比が3.0以上であることを特徴としている。この際、請求項4に記載したように、ターゲットの各部位における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比のばらつきは±30%以内とすることが好ましい。

【0016】このように、ターゲット表面における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比を3.0以上とすることによって、スパッタ時のターゲット組織を安定化させることができ、これに基づいてRu系電極膜の膜厚分布や膜質の均一性を高めることができ、また下地に対する付着力も向上する。さらに、パーティクルの発生も抑制することができる。

【0017】さらに、本発明のスパッタリングターゲットは、請求項5に記載したように、結晶組織として再結晶組織を有することが好ましい。また、請求項6に記載したように、ターゲット全体としての平均結晶粒径が100μm以下であることが好ましい。この際、請求項7に記載したように、ターゲットの各部位における平均結晶粒径は、ターゲット全体の平均結晶粒径に対してそのバラツキが±25%以内であることが好ましい。

【0018】本発明の電極膜は、請求項9に記載したように、上記した本発明のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタ成膜してなるRu膜またはRu合金膜を有することを特徴としている。

【0019】また、本発明の電子部品は、請求項10に記載したように、上記した本発明の電極膜を具備することを特徴としている。本発明の電子部品の具体例としては、例えは請求項11に記載したように、下部電極と、前記下部電極上に配置された誘電体膜と、前記誘電体膜上に配置された上部電極とを具備し、前記下部電極および上部電極の少なくとも一方が上記した本発明の電極膜からなる薄膜キャバシタが挙げられる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0021】本発明のスパッタリングターゲットは、RuまたはRu合金からなるものである。

【0022】ターゲットをRuで構成する場合、その純

度は例えば99.99%以上というように高純度であることが好ましい。

【0023】また、ターゲットを構成するRu合金には、Ruに各種金属元素（合金化元素）を1種または2種以上含有させたものを用いることができる。例えば、Ti、Zr、Ta、Pt、Ir、Ni、Cr、Mo、W、Nbなどの金属元素を0.01~20重量%の範囲で含有させたRu合金を用いることができる。これら合金化元素は耐熱性、耐腐食性などに寄与するものである。

【0024】本発明のスパッタリングターゲットは、上述したようなRuまたはRu合金からなるターゲットの表面において、X線回折法で測定された積分強度値における(002)面の結晶方位含有比を0.05以上としている。(002)面の結晶方位含有比は図1に示す式により計算される値を示すものである。

【0025】ここで、例えばI(002)は(002)*

結晶方位	相対強度比 JCPDS CARD	測定強度値	補正強度
(002)	35	A	A/35
(101)	100	B	B/100

RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲット表面において、X線回折法で測定された積分強度値における(002)面の結晶方位含有比を0.05以上することによって、得られるスパッタ膜（Ru膜、Ru合金膜、あるいはこれらの酸化膜）の下地に対する密着性を向上させることができる。この(002)面の結晶方位含有比は0.08以上であることがさらに好ましい。

【0028】本発明のスパッタリングターゲットは、さらにターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比を3.0以上としている。この際、ターゲットの各部位における{I(002)/35}/{I(101)/100}の比のばらつきは±30%以内とすることが好ましい。

【0029】ここで、I(002)は(002)面の測定強度値、35は(002)面の相対強度比（補正值）、I(101)は(101)面の測定強度値、100は(101)面の相対強度比（補正值）である。これらから求められる{I(002)/35}/{I(101)/100}の比は、(002)面と(101)面との結晶方位含有比を表すものである。

【0030】RuまたはRu合金からなるスパッタリングターゲットの表面において、X線回折法で測定される結晶面は多数挙げられているが、特に(002)面と(101)面が熱的に安定なターゲット組織を得るためにの指標として重要である。そこで、本発明では上記したように{I(002)/35}/{I(101)/100}の比を3.0以上としている。このような条件を満足させることによって、

*面の測定強度であり、R(002)は(002)面の相対強度比（補正值）である。本発明で規定するX線回折法による各結晶面の強度値は、たとえば以下のようにして測定する。まず、X線としてCu-K α 線を使用し、測定試料の表面層を研磨などで処理した後、X線回折装置を用いて表面の各結晶方位の積分強度値（測定強度値）を求める。

【0026】本発明における各結晶面の積分強度値は、各結晶面からの回折強度が完全にランダムに配向している粉末の回折強度で正規化した補正強度値を用いる。すなわち、JCPDS CARDなどの値で測定強度値を補正して積分強度値を求め、これらから各結晶面の結晶方位含有比を算出する。なお、(002)面及び(101)面の積分強度値（補正強度）の算出方法を表1に示す。

【0027】

【表1】

ターゲット組織の熱的安定性を高めることができるため、得られるスパッタ膜（Ru系電極膜）の膜厚分布や膜質の均一性を向上させることができるとなり、さらにはパーティクルの発生を抑制することができる。

【0031】すなわち、上記した{I(002)/35}/{I(101)/100}の比が3.0%未満であるということは、スパッタリングターゲットの結晶組織が加工組織や部分的な再結晶組織であることを意味しスパッタリングターゲットの温度上昇に伴って再結晶組織が回復、あるいは部分的に再結晶化するおそれがあり。このようなスパッタリングターゲットの結晶組織の変質に伴って、得られるスパッタ膜の膜質や膜厚分布などが変化する。また、異常放電などの突発的な現象が生じ、パーティクルの発生量も増加する。

【0032】言い換えると、上記した{I(002)/35}/{I(101)/100}の比を3.0以上とすることによって、ターゲット組織の回復や部分的な再結晶化を防ぐことができる。このように、ターゲット結晶組織の熱的安定性を高めることによって、得られるスパッタ膜（Ru系電極膜）の膜厚分布や膜質の均一性を向上させることができるとなり、さらにはパーティクルの発生を抑制することができる。スパッタリングターゲットの{I(002)/35}/{I(101)/100}の比は4.5以上とすることがさらに好ましい。

【0033】さらに、スパッタリングターゲットの各部位において、{I(002)/35}/{I(101)/100}の比のバラツキを±30%以内とすることによって、各部位で均一な

スパッタリング効果が得られ、より一層スパッタ膜（Ru系電極膜）の膜厚分布や膜質の均一性を向上させることができる。スパッタリングターゲットの各部位における結晶方位含有比のバラツキが±30%を超えると、各部位における熱的安定性が異なることになり、スパッタ粒子の放出特性が変化してしまう。これは膜厚分布や膜質の変動要因となる。[1(002)/35]/[1(101)/100]の比のばらつきは±15%以内とすることがさらに好ましい。

【0034】本発明のスパッタリングターゲットは、上述したように結晶組織として再結晶組織を有することが好ましい。加工組織ではスパッタリングターゲットの温度上昇により結晶組織が回復あるいは部分再結晶化することがあり、このスパッタリングターゲットの結晶組織の変質に伴い膜質などが変動したり、異常放電などが起こりパーティクルが増発するおそれがある。一方、スパッタリングターゲットが再結晶組織を有する場合には、結晶組織の回復や部分再結晶化、また異常放電などを防ぐことができ、安定した膜質を再現性よく得ることができ。

【0035】また、本発明のスパッタリングターゲットにおいては、ターゲット全体としての平均結晶粒径が100μm以下であることが好ましく、さらに各部位での平均結晶粒径のばらつきがターゲット全体での平均結晶粒径の±25%以内であることが好ましい。ターゲット全体としての平均結晶粒径は50μm以下とすることがより好ましく、さらには10μm以下とすることが望ましい。

【0036】ターゲットの平均結晶粒径が100μmより大きいと、スパッタ時に各結晶粒からの原子の放出特性の違いが顕著になり、膜厚分布が不均一になるおそれがある。さらに、平均結晶粒径が100μmより大きいとスパッタ時にターゲット表面付近の電界が局的に乱れ、異常放電が起こりやすくなる。このような領域のターゲット物質は液状もしくはクラスター状となってターゲットから飛散し、これらの物質が核となってダストが発生する。

【0037】同様に、各部位での平均結晶粒径のばらつきがターゲット全体としての平均結晶粒径の±25%の範囲を超えると、各部位での原子などの放出特性の違いが顕著になり、膜質が不安定となるおそれがある。各部位での平均結晶粒径のばらつきはターゲット全体としての平均結晶粒径の±15%以内とすることがさらに好ましい。なお、各部位での平均結晶粒径の測定は、JIS H0501に記載されている切断法を適用して実施するものとする。

【0038】本発明のスパッタリングターゲットは、粉末冶金法、溶解法、急冷凝固法などの公知の方法によって作製することができる。例えば、Ru粉末単体、もしくはRu粉末に例えばTi、Ta、Zr、Pt、Ir、

Ni、Cr、Mo、W、Nbなどの粉末を所定量混合した粉末や合金粉末を、ホットプレス法やHIP法で焼結することにより作製される。この際、ホットプレスやHIPは再結晶温度以上の温度で実施する。ホットプレスやHIP時の温度が再結晶温度未満であると、本発明で規定するRuの（002）面の結晶方位含有比、あるいは（002）面と（101）面との結晶方位含有比を満足させることができない。

【0039】また、ホットプレスやHIPを施す原料粉末すなわちRu粉末、Ru合金粉末Ruと合金化元素との混合粉末などとしては、所定の粉末粒径のものを使用する。具体的には30μm以下の粒径を有する原料粉末を用いることが好ましい。このような原料粉末を用いることによって、ターゲット全体としての平均結晶粒径、さらには各部位での平均結晶粒径のばらつきを所望範囲に制御することができる。ターゲット素材に塑性加工および熱処理を施す場合には、その際の条件によっても結晶粒径を制御することができる。

【0040】ここで、ホットプレス法やHIP法でターゲット素材を作製した後に、塑性加工を施す場合には、その際の処理温度を再結晶温度以上とすることによっても、本発明で規定する（002）面の結晶方位含有比、あるいは（002）面と（101）面との結晶方位含有比を満足させることができる。また、塑性加工後に施す熱処理温度を再結晶温度以上とすることによっても同様である。溶解法や急冷凝固法などでターゲット素材を作製した場合についても同様である。

【0041】RuもしくはRu合金の具体的な再結晶温度はおよそ1000~1600°C程度であるため、上記したホットプレスやHIP時の温度、あるいは塑性加工やその後の熱処理温度は1200°C以上とすることが好ましい。特に、これらの処理温度を1300°C以上とすることによって、（002）面の結晶方位含有比や（002）面と（101）面との結晶方位含有比をより一層高めることができる。上述したような方法により得られたターゲット素材を所望形状に機械加工した後、バッキングプレートと接合することによって、本発明のスパッタリングターゲットが得られる。

【0042】本発明の電極膜は、上述したような本発明のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ成膜することにより得られるRu膜またはRu合金膜を有する。本発明のスパッタリングターゲットを用いた成膜は、通常のArガスを用いて実施してもよいし、またAr+O₂の混合ガスをスパッタガスとして用いた反応性スパッタにより実施してもよい。

【0043】本発明のスパッタリングターゲットを用いて成膜したRu系電極膜は、膜質、シート抵抗、膜厚分布などが均一で、かつSi基板、その表面に形成されるSi酸化膜やSi窒化膜などの下地に対して良好な付着力を示し、剥がれなどが生じにくいため、それを用いた

各種電子部品の特性、信頼性、耐久性などを向上させることができる。また、スパッタ時のパーティクル発生を抑制することができるため、回路の断線や短絡を防ぐことができると共に、配線の微細化などに対しても大きく貢献する。

【0044】さらに、上述した反応性スパッタを適用した成膜によれば、酸素を含むRu膜またはRu合金膜が得られる。このような酸素を含むRu膜やRu合金膜は、特に下地に対して優れた密着性を示す。本発明においては、このような酸素を含むRu膜またはRu合金膜と、通常のスパッタ法により成膜したRu膜またはRu合金膜との積層膜を電極膜として用いてもよい。この際、酸素を含むRu膜またはRu合金膜は、下地に対する密着性の向上に寄与すると共に、下地の拡散を防ぐバリア材としても機能する。

【0045】本発明の電極膜は各種電子部品の電極に適用可能であるが、特にSrTiO₃やBa_{1-x}Sr_xTiO₃などのペロブスカイト型酸化物からなる誘電体膜を有する薄膜キャパシタの電極として好適である。薄膜キャパシタの具体的な構造としては、Si基板などの上に下部電極を形成し、下部電極上に誘電体膜および上部電極を順に形成した構造が挙げられ、このような下部電極または上部電極の少なくとも一方に本発明の電極膜が用いられる。このような薄膜キャパシタは、例えば大容量DRAMやFRAMなどの半導体記憶素子に適用される。

【0046】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0047】実施例1

原料粉末としてRu、W、Mo、Pt、Taの各粉末を*

*用意し、これら粉末をRu単体、Ru-10at%W、Ru-12at%Mo、Ru-5at%Pt、Ru-20at%Taとなるように調合した。

【0048】これらの粉末を温度1300~1400℃、保持時間4時間、加圧加重2500Pa、10Pa以下の真空雰囲気の条件下でホットプレスし、直径127mm、厚さ5mmの寸法を有するRuターゲットおよびRu合金ターゲットをそれぞれ10枚ずつ作製した。これらのうち、それぞれ5枚のターゲットについては、ホットプレス後に1800~2000℃で3~5時間保持し、結晶粒径の調節を行った。

【0049】上述した方法により各組成について、それぞれ平均結晶粒径が100μm以下のスパッタリングターゲットを5枚と、100μmを超えるスパッタリングターゲットを5枚作製した。なお、表2の試料No.1~No.5のスパッタリングターゲットは平均結晶粒径が100μm以下のものであり、試料No.6~No.10のスパッタリングターゲットは平均結晶粒径が100μmを超えるものである。

【0050】これら各ターゲット表面の(002)面の結晶方位含有比をX線回折法により測定した。結晶方位含有比は、試料表面の変質層を研磨して除去した後、X線回折計で各結晶方位に対応する回折線の積分強度を測定し、得られた強度値を相対強度値(JCPDS CARD参照)で補正した後、図1の式を用いて算出した。表2に各ターゲットの(002)結晶方位含有比、平均結晶粒径のばらつき、(002)/(101)結晶方位含有比およびそのばらつきを示す。

【0051】

【表2】

30

No.	組成	(002) 結晶方位含有比	平均結晶粒径 (μm)	平均結晶粒径の ばらつき (%)	(002)/(101) 結晶方位 含有比	(002)/(101) 結晶方位含有比 のばらつき(%)
1	Ru	0.128	85	4	15.0	2.0
2	Ru-10at%W	0.142	30	10	8.2	9.9
3	Ru-12at%Mo	0.110	60	9	5.3	7.6
4	Ru-5at%Pt	0.167	75	8	10.3	12.5
5	Ru-20at%Ta	0.089	35	12	9.6	10.8
6	Ru	0.033	115	30	6.2	34.5
7	Ru-10at%W	0.024	130	48	2.8	28.9
8	Ru-12at%Mo	0.021	125	40	0.8	40.6
9	Ru-5at%Pt	0.009	210	41	4.0	51.1
10	Ru-20at%Ta	0.014	155	96	1.7	47.8

表2から分かるように、試料No.1~No.5の各ターゲットは(002)結晶方位含有比が0.05以上であり、試料No.6~No.10の各ターゲットは(002)結晶方位含有比が0.05以下である。また、平均結晶

粒径のばらつきは試料No.1~No.5の各ターゲットが25%以下であるのに対して、試料No.6~No.10の各ターゲットは25%以上となっている。

50 【0052】さらに、No.1~No.5の各ターゲットの

II

(002) / (101) 結晶方位含有比は3以上であり、そのばらつきは±30%以内であった。

【0053】次に、上述した各スパッタリングターゲットを用いて、温度：20°C（室温）、DC出力：0.5 kW、スパッタガス：ArとO₂の混合ガス（Ar:O₂ = 1.6:4）、圧力：1.3 × 10⁻³ Pa以下、スパッタ時間：1分、の条件で、それぞれスパッタリングを行い、Siウェーハ上にRu膜またはRu合金膜を成膜した。

【0054】このようにして得たRu膜およびRu合金膜の膜厚分布およびダスト数を測定した。さらに、得られた薄膜の密着性をピール試験により評価した。膜厚分布の測定は膜厚測定機（alpha-step 200）を用いて行い、図2に示すSiウェーハの各部位について実施した。膜中のダスト数はダストカウンタ装置（VM-3）を用いて測定した。ピール試験においては、図2に示すSiウェーハの各部分から5mm角のサンプル*

No.	組成	Siウェーハ面内の膜厚分布（単位：nm）				
		Left	Center	Right	Top	Bottom
1	Ru	106.5	109.5	107.2	106.0	104.5
2	Ru-10at%W	92.5	94.2	93.8	95.0	94.9
3	Ru-12at%Mo	96.2	95.5	94.3	95.1	95.5
4	Ru-5at%Pt	100.1	99.8	97.4	98.4	99.5
5	Ru-20at%Ta	105.0	103.8	104.6	102.2	103.6
6	Ru	102.5	107.0	109.5	113.2	115.9
7	Ru-10at%W	100.3	96.6	106.5	109.9	111.6
8	Ru-12at%Mo	95.5	99.8	103.5	106.9	108.2
9	Ru-5at%Pt	106.5	108.9	101.7	100.6	93.5
10	Ru-20at%Ta	96.7	108.6	115.5	106.4	99.7

表4はダストの粒径と数の関係を示したものである。平均結晶粒径が100μm以下で(002)結晶方位含有比が0.05以上の試料No.1～No.5の各スパッタリングターゲットを用いた場合には、どの大きさのダストも少なく、特に100μm以上のダストは全ての場合において1桁台と少なくなっていることが分かる。一方、※

*を10個採取した後、ピール試験用のテープを薄膜に接着し、このテープを剥がした際に薄膜がテープにつくつかないかで密着性の度合いを評価した。

【0055】上記した試料No.1～No.10の各スパッタリングターゲットを用いた薄膜の膜厚分布を表3に示す。平均結晶粒径が100μm以下で(002)結晶方位含有比が0.05以上の試料No.1～No.5の各スパッタリングターゲットを用いた場合には、膜厚のばらつきをその平均膜厚の±5%以内に収めることができるこれが分かる。一方、結晶粒径が100μm以上で(002)結晶方位含有比が0.05未満の試料No.6～No.10の各スパッタリングターゲットを用いた場合には、膜厚のばらつきがその平均膜厚の±5%を超えることが分かる。

【0056】

【表3】

※結晶粒径が100μm以上で(002)結晶方位含有比が0.05未満の試料No.6～No.10の各スパッタリングターゲットを用いた場合、ダストが非常に多くなっていることが分かる。

【0057】

【表4】

No.	組成	ダストサイズ		
		≤0.3μm	0.3～100μm	≥100μm
1	Ru	3	11	1
2	Ru-10at%W	10	19	3
3	Ru-12at%Mo	7	20	5
4	Ru-5at%Pt	13	17	2
5	Ru-20at%Ta	5	9	3
6	Ru	25	57	44
7	Ru-10at%W	49	78	20
8	Ru-12at%Mo	44	91	55
9	Ru-5at%Pt	38	89	70
10	Ru-20at%Ta	39	76	48

次に、ピール試験による薄膜の密着性の評価結果について説明する。表5はピール試験の結果を示したものであ

る。平均結晶粒径が100μm以下で(002)結晶方位含有比が0.05以上の試料No.1～No.5の各スパ

13

ツタリングターゲットを用いて成膜したRu膜またはRu合金膜は、薄膜がテープに付着した割合が1桁台であった。一方、結晶粒径が100μm以上で(002)結晶方位含有比が0.05未満の試料No.6～No.10の各スパッタリングターゲットを用いて成膜したRu膜またはRu合金膜は、薄膜がテープに付着した割合が試料*

14

*No.1～No.5により成膜した薄膜に比べて1桁多かった。この結果から、本発明のスパッタリングターゲットを用いることによって、薄膜の付着力が大幅に改善されることが確認された。

【0058】

【表5】

No.	組成	薄膜がテープに付着した割合(%)
1	Ru	0
2	Ru-10at%W	5
3	Ru-12at%Mo	2
4	Ru-5at%Pt	6
5	Ru-20at%Ta	7
6	Ru	43
7	Ru-10at%W	55
8	Ru-12at%Mo	49
9	Ru-5at%Pt	88
10	Ru-20at%Ta	90

さらに、上述したRu膜およびRu合金膜をそれぞれ下部電極膜と上部電極膜として薄膜キャバシタを構成した。誘電体膜にはBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を用いた。このような薄膜キャバシタは、いずれも信頼性および特性に優れるものであった。

【0059】実施例2

Ruおよび各種添加元素の原料粉末として純度3N以上の粉末を用意し、これら各粉末を表6に示す各組成となるように調合した。これら各粉末を10Pa以下の真空雰囲気下で表6に示す条件でホットプレスし、さらに直※

※径127mm、厚さ5mmに機械加工した後、Cu製バッキングプレートに接合することによって、平均結晶粒径および結晶方位含有比の異なる10種類のRuターゲットおよびRu合金ターゲットを作製した。

【0060】これら各ターゲットの平均結晶粒径とそのばらつき、およびターゲット表面の(002)/(101)結晶方位含有比とそのばらつきを測定した。これらの結果を併せて表6に示す。

【0061】

【表6】

ターゲット	組成	HP 温度 (°C)	HP 保持時間 (hr)	加圧 (MPa)	平均結晶粒径 (μm)	平均結晶粒径の ばらつき(%)	(002)/(101) 結晶方位 含有比	(002)/(101) 結晶方位 含有比の ばらつき
A	Ru	1300	4	25	5.2	0.1	9	0.1
B	Ru	1400	5	50	73	19.2	7.5	0.5
C	Ru	1350	4	40	30	0.8	1.2	0.8
D	Ru	1900	10	30	220	22	5.8	39.4
E	Ru	1850	20	30	500	45.9	8.8	56.2
F	Ru-2wt%Mo	1300	3	25	4.2	0.4	19.4	0.2
G	Ru-2wt%Mo	1300	5	60	90	27.2	10.2	0.8
H	Ru-2wt%Mo	1250	3	40	33	0.9	0.9	10.9
I	Ru-2wt%Mo	1300	12	30	340	88	13.3	53.2
J	Ru-2wt%Mo	2000	15	60	480	68.2	1.2	53.2
K	Ru-5wt%Ta	1300	4	25	3.3	1.6	7.3	0.4
L	Ru-5wt%Ta	1350	5	55	88	31.2	9.3	4.4
M	Ru-5wt%Ta	1400	5	40	28	5.7	4.5	1.5
N	Ru-5wt%Ta	1950	15	30	490	0.6	1.9	90.2
O	Ru-5wt%Ta	2100	25	60	1000	83.3	17.2	67.5

次に、上記した各スパッタリングターゲットを用いて、
温度：20°C(室温)、DC出力：0.5kW、スパッタ時間：

タガス：ArとO₂の混合ガス(Ar:O₂=16:50)、圧力：1.3×10⁻³Pa以下、スパッタ時間：

1分の条件で、それぞれスパッタリングを行い、Siウェーハ上にRu膜またはRu合金膜を成膜した。得られたRu膜およびRu合金膜について、実施例1と同様にしてピール試験を実施した。

*【0062】その結果を表7に示す。

【0063】

【表7】

*

ターゲット	組成	Peel Test 結果 (%)
A	Ru	0
B	Ru	73
C	Ru	61
D	Ru	80
E	Ru	98
F	Ru-2wt%Mo	0
G	Ru-2wt%Mo	56
H	Ru-2wt%Mo	71
I	Ru-2wt%Mo	85
J	Ru-2wt%Mo	100
K	Ru-5wt%Ta	0
L	Ru-5wt%Ta	68
M	Ru-5wt%Ta	68
N	Ru-5wt%Ta	75
O	Ru-5wt%Ta	97

表7から明らかなように、再結晶組織を有し平均結晶粒径が100μm以下で、平均粒径のばらつきが±2.5%以内であり、ターゲット表面においてX線回折法で測定された積分強度値を用いて計算される $(002)/35)/(101)/100$ が3.0以上であり、さらにはターゲットの各部位における(002)/(101)結晶方位含有比のばらつきが±3.0%以内であるスパッタリングターゲットを用いて成膜したRu膜およびRu合金膜は、付着力に優れていることが分かる。

【0064】さらに、上述したRu膜およびRu合金膜をそれぞれ下部電極膜と上部電極膜として薄膜キャバシタを構成した。誘電体膜にはBa_{1-x} Sr_x TiO₃膜を用いた。このような薄膜キャバシタは、いずれも信頼性および特性に優れるものであった。

【0065】

20 【発明の効果】以上説明したように、本発明のスパッタリングターゲットによれば、膜厚分布や膜質が均一で、かつ下地に対して優れた付着力を示すRu膜やRu合金膜を再現性よく得ることができる。このようなRu膜やRu合金膜は各種電子部品の電極膜として有用であるが、特に誘電体膜としてペロブスカイト型酸化物を有する薄膜キャバシタの電極に好適である。このような本発明の電極膜およびそれを用いた電子部品によれば、その信頼性や特性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明のスパッタリングターゲットの結晶方位含有比の計算方法を示す図である。

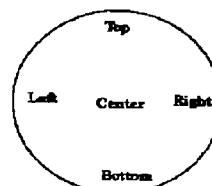
【図2】本発明のスパッタリングターゲットの平均結晶粒径および付着力を測定した各部位を示す図である。

【図1】

$$\langle (002) \text{ 結晶方位含有比} \rangle = \frac{\frac{I(002)}{R(002)}}{\sum \frac{I(hkl)}{R(hkl)}}$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{I(hkl)}{R(hkl)} &= \frac{I(100)}{R(100)} + \frac{I(002)}{R(002)} + \frac{I(101)}{R(101)} + \frac{I(102)}{R(102)} + \frac{I(010)}{R(010)} \\ &+ \frac{I(103)}{R(103)} + \frac{I(200)}{R(200)} + \frac{I(112)}{R(112)} + \frac{I(201)}{R(201)} + \frac{I(004)}{R(004)} \\ &+ \frac{I(202)}{R(202)} + \frac{I(104)}{R(104)} + \frac{I(203)}{R(203)} + \frac{I(210)}{R(210)} + \frac{I(211)}{R(211)} \\ &+ \frac{I(114)}{R(114)} + \frac{I(212)}{R(212)} + \frac{I(105)}{R(105)} \end{aligned}$$

【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 石上 隆
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 山野辺 尚
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 菊池 誠
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 藤本 裕二
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 藤岡 直美
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 4K029 BA22 BC03 BD02 DC04
4M104 BB04 BB39 DD40 GG16 HH20